BỘ GIÁO DỤC VÀ ĐÀO TẠO **KỲ THI CHỌN HỌC SINH GIỎI QUỐC GIA THPT NĂM 2015**

ĐỀ THI CHÍNH THỨC

Môn: **HOÁ HỌC**
Thời gian: **180** phút (*không kể thời gian giao đề)*
Ngày thi thứ nhất: **08/01/2015**
(Đề thi có 03 trang, gồm 05 câu)

Cho: H = 1; C = 12; O = 16; Na = 23; Cl = 35,5; K = 39; Mn = 55; T(K) = t(^{o}C) + 273; R = 8,314 $J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$ = 0,082 $atm \cdot L \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$.

Câu I *(3,0 điểm)*

1. Cho chất $N{\equiv}SF_3$ lỏng tác dụng với $[XeF][AsF_6]$, thu được sản phẩm là $[F_3SN\text{-}XeF][AsF_6]$ (**1**). Ở trạng thái rắn, khi bị đun nóng, (**1**) chuyển thành $[F_4SN\text{-}Xe][AsF_6]$ (**2**). Phản ứng của (**2**) với HF, thu được sản phẩm $[F_5SN(H)\text{-}Xe][AsF_6]$ (**3**), $[F_4SNH_2][AsF_6]$ (**4**) và XeF_2.

a) Sử dụng mô hình sự đẩy của các cặp electron hóa trị (VSEPR), đề xuất cấu trúc của anion $[AsF_6]^-$, cation trong các hợp chất (**1**), (**2**), (**3**), (**4**) và cho biết (có giải thích) cation nào có liên kết giữa S và N ngắn nhất, dài nhất.

b) Cho biết trạng thái lai hóa của nguyên tử lưu huỳnh trong các hợp chất (**1**), (**2**), (**3**) và (**4**).

2. Sử dụng thuyết obitan phân tử (thuyết MO) để giải thích tại sao năng lượng ion hóa thứ nhất của phân tử nitơ (1501 $kJ \cdot mol^{-1}$) lớn hơn năng lượng ion hóa thứ nhất của nguyên tử nitơ (1402 $kJ \cdot mol^{-1}$).

Câu II *(4,0 điểm)*

Đốt cháy hoàn toàn 3,6 gam hợp chất hữu cơ **X** ở thể khí bằng một lượng dư oxi trong một bom nhiệt lượng kế. Ban đầu, nhiệt lượng kế chứa 600 gam nước, ở 25^{o}C. Sau phản ứng, nhiệt độ của hệ là 28^{o}C; có 11 gam CO_2(k) và 5,4 gam H_2O(l) được tạo thành. Giả thiết, lượng nhiệt bị hấp thụ bởi oxi dư và các sản phẩm phản ứng là không đáng kể.

1. Xác định công thức phân tử của **X.**

2. Xác định nhiệt dung của nhiệt lượng kế (không bao gồm 600 gam nước).

3. Xác định nhiệt sinh tiêu chuẩn $(\Delta H^0_{s,298})$ của **X.**

Cho biết:

$\Delta H^0_{s,298}$ của CO_2(k) và H_2O(l) lần lượt là -393,51 và -285,83 $kJ \cdot mol^{-1}$;

Nhiệt dung riêng của nước là 4,184 $J \cdot g^{-1} \cdot K^{-1}$;

Biến thiên nội năng của phản ứng đốt cháy 1 mol **X** ở 25^{o}C, ΔU^0_{298} = -2070,00 $kJ \cdot mol^{-1}$.

Câu III *(4,0 điểm)*

Trong môi trường axit, I^- bị oxi hóa bởi BrO_3^- theo phản ứng:

$$9I^- + BrO_3^- + 6H^+ \longrightarrow 3I_3^- + Br^- + 3H_2O \qquad (I)$$

1. Thực nghiệm cho biết, ở một nhiệt độ xác định, biểu thức tốc độ của phản ứng có dạng:

$$v = -\frac{d[BrO_3^-]}{dt} = k[H^+]^2[BrO_3^-][I^-] \qquad (II)$$

với k là hằng số tốc độ của phản ứng.

a) Cho biết bậc của phản ứng (I). Bậc của phản ứng bằng bao nhiêu nếu phản ứng được thực hiện trong dung dịch đệm có pH = 3?

b) Nếu thực hiện phản ứng trong dung dịch đệm có pH < 7 thì năng lượng hoạt hóa của phản ứng có thay đổi không? Tại sao?

2. Cơ chế của phản ứng (I) được đề nghị như sau:

$BrO_3^- + 2H^+ \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} H_2BrO_3^+$ (1) (nhanh, cân bằng)

$H_2BrO_3^+ + I^- \xrightarrow{k_2} IBrO_2 + H_2O$ (2) (chậm)

$IBrO_2 + I^- \xrightarrow{k_3} I_2 + BrO_2^-$ (3) (nhanh)

$BrO_2^- + 2I^- + 2H^+ \xrightarrow{k_4} I_2 + BrO^- + H_2O$ (4) (nhanh)

$BrO^- + 2I^- + 2H^+ \xrightarrow{k_5} I_2 + Br^- + H_2O$ (5) (nhanh)

$I_2 + I^- \underset{k_{-6}}{\overset{k_6}{\rightleftharpoons}} I_3^-$ (6) (cân bằng)

a) Có thể áp dụng nguyên lí nồng độ dừng cho các tiểu phân trung gian $H_2BrO_3^+$ và $IBrO_2$ được không? Tại sao?

b) Chứng minh rằng cơ chế này phù hợp với biểu thức tốc độ (II) ở trên, từ đó tìm biểu thức của *k*.

Câu IV *(5,0 điểm)*

1. Các kim loại nhóm IA như Li, Na, ... có hoạt tính hóa học cao. Một số hợp chất của chúng có ứng dụng rộng rãi trong nhiều lĩnh vực.

a) Viết các phương trình hóa học xảy ra khi đốt cháy từng kim loại Li, Na trong không khí.

b) Hiện nay, một số hợp chất chứa kim loại kiềm là các vật liệu tiềm năng cho pin nhiên liệu bởi khả năng lưu trữ hiđro cao, Li_3N là một trong những hợp chất như vậy. Một phân tử Li_3N có khả năng phản ứng với hai phân tử H_2 qua hai phản ứng theo sơ đồ sau:

$Li_3N + H_2 \rightarrow \mathbf{A} + \mathbf{B}$

$\mathbf{A} + H_2 \rightarrow \mathbf{C} + \mathbf{B}$

Hoàn thành các phương trình hóa học và cho biết công thức phân tử các hợp chất **A** và **B**.

c) Một hợp chất khác với hàm lượng hiđro cao cũng thu hút nhiều sự quan tâm và nghiên cứu là NH_3BH_3. Tuy nhiên, một nhược điểm của hợp chất này là chỉ bắt đầu giải phóng hiđro ở nhiệt độ khá cao (khoảng 150^{o}C), không thích hợp cho các phản ứng trong pin nhiên liệu. Để khắc phục nhược điểm này, người ta cho NH_3BH_3 phản ứng với hợp chất **B** theo tỉ lệ mol 1 : 1, thu được một mol H_2 và một mol hợp chất mới **D**.

Viết phương trình hóa học tạo thành **D** trong phản ứng trên. Cho biết công thức cấu tạo của **D** và trạng thái lai hóa của các nguyên tử B, N trong hợp chất này.

d) Các tính toán lí thuyết và thực nghiệm đều chỉ ra rằng, hợp chất **D** có khả năng đề hiđro hóa ở nhiệt độ thấp hơn đáng kể so với NH_3BH_3 (khoảng 90^{o}C), nhờ có sự tham gia của Li trong hợp chất này.

Hãy đề xuất cơ chế hai bước cho sự giải phóng một phân tử H_2 từ một phân tử **D**.

2. Một loại quặng chỉ chứa MnO_2 và tạp chất trơ. Cân chính xác 0,5000 gam quặng trên rồi cho vào bình cầu có nhánh. Thêm từ từ vào bình này khoảng 50 mL dung dịch HCl đặc. Đun nóng đến khi mẫu quặng tan hết, chỉ còn lại tạp chất trơ. Hấp thụ hoàn toàn khí Cl_2 thoát ra bằng lượng dư dung dịch KI, thu được dung dịch **X**. Chuyển toàn bộ **X** vào bình định mức 250 mL, thêm nước cất đến vạch mức, lắc đều. Chuẩn độ 25,00 mL dung dịch này bằng dung dịch chuẩn $Na_2S_2O_3$ 0,05 M (chỉ thị hồ tinh bột) thì hết 22,50 mL.

a) Viết các phương trình hóa học xảy ra.

b) Tính hàm lượng % theo khối lượng của MnO_2 trong quặng trên.

Câu V *(4,0 điểm)*

Một trong những thuốc thử đặc trưng để tìm ion Pb^{2+} (trong dung dịch) là Na_2CrO_4. Cho biết, kết tủa $PbCrO_4$ màu vàng, tan được trong dung dịch NaOH dư; trong khi đó, kết tủa PbS màu đen, không tan được trong dung dịch NaOH.

Thêm từ từ 0,05 mol $Pb(NO_3)_2$ vào 1,0 L dung dịch **X** gồm 0,02 mol Na_2S và 0,03 mol Na_2CrO_4, thu được hỗn hợp **Y** gồm phần kết tủa và phần dung dịch (coi thể tích không thay đổi khi thêm $Pb(NO_3)_2$ vào dung dịch **X**).

1. Tính pH của dung dịch **X**.

2. Bằng lập luận và đánh giá hợp lí, chứng tỏ rằng, pH phần dung dịch của **Y** xấp xỉ bằng 7,0.

3. Tính $[Cr_2O_7^{2-}]$ và $[Pb^{2+}]$ trong phần dung dịch của **Y**.

4. Trình bày cách thiết lập sơ đồ pin được ghép bởi điện cực chì (Pb) nhúng trong hỗn hợp **Y** và điện cực hiđro tiêu chuẩn.

Cho biết:

$pK_{a1(H_2S)} = 7,02$; $pK_{a2(H_2S)} = 12,90$; $pK_{a(HCrO_4^-)} = 6,50$; $E^0_{Pb^{2+}/Pb} = -0,126$ V

$pK_{s(PbS)} = 26,60$; $pK_{s(PbCrO_4)} = 13,70$; $pK_{s(Pb(OH)_2)} = 14,90$

$2\,CrO_4^{2-} + 2H^+ \rightleftharpoons Cr_2O_7^{2-} + H_2O \qquad K = 3,13.10^{14}$

$Pb^{2+} + H_2O \rightleftharpoons PbOH^+ + H^+ \qquad \lg {}^*\beta_1 = \lg {}^*\beta_{Pb(OH)^+} = -7,80$

$Pb^{2+} + 2H_2O \rightleftharpoons Pb(OH)_{2(dd)} + 2H^+ \qquad \lg {}^*\beta_2 = \lg {}^*\beta_{Pb(OH)_2} = -17,20$

$Pb^{2+} + 3H_2O \rightleftharpoons Pb(OH)_3^- + 3H^+ \qquad \lg {}^*\beta_3 = \lg {}^*\beta_{Pb(OH)_3^-} = -28,00$

(với $pK_a = -\lg K_a$; $pK_s = -\lg K_s$; ở 25°C: $\frac{2,303RT}{F} = 0,0592$ V)

---------- HẾT ----------

** Thí sinh không được sử dụng tài liệu;*

** Giám thị không giải thích gì thêm.*